

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/084016 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: D06M 23/10,
11/79, 11/45, 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02013

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2002 (26.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 18 346.1 12. April 2001 (12.04.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente-Marken, 45764 Marl (DE).

(54) Title: FLAT TEXTILE STRUCTURES WITH SELF-CLEANING AND WATER-REPELLENT SURFACES

(54) Bezeichnung: TEXTILE FLÄCHENGEBILDE MIT SELBSTREINIGENDER UND WASSERABWEISENDER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to flat textile structures with self-cleaning and water-repellent surfaces that are composed of A) at least one synthetic and/or natural textile base material and B) one artificial, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions from particles that are firmly linked with the base material A without glues, resins or lacquers. The flat textile structures are obtained by treating the base material A with at least one solvent that contains the particles in an undissolved state, and removing the solvent, whereby at least a part of the particles are firmly linked with the surface of the base material A.

(57) Zusammenfassung: Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial und B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind, erhalten durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden.

WO 02/084016 A1

BEST AVAILABLE COPY

Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche.

5

Es ist bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die

10 Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US-P 3,354,022).

Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der

15 Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. *

20

CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

25

EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die

30 strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von

Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im μm -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.

Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

Gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten von Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird. Hohe Aspektverhältnisse sind technisch nur sehr schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, textile Flächengebilde zu finden, die sehr gute wasserabweisende und selbstreinigende Oberflächen aufweisen, wobei diese Eigenschaften im täglichen Gebrauch der hergestellten Gegenstände aus diesen textilen Flächengebilden erhalten bleiben müssen und wobei die textilen Flächengebilde durch ein Verfahren, welches ohne großen technischen Aufwand durchzuführen ist, herstellbar sind. Auf das Befestigen von
- 10 Partikeln durch Klebstoff und dergleichen sollte im Hinblick auf die Eigenschaften der textilen Flächengebilde im Gebrauch verzichtet werden können. Es bestand auch die Aufgabe, textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche zu finden, die ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen, einen hohen Randwinkel mit Wasser und über ein nicht-prägendes Verfahren in textile Flächengebilde eingebracht werden können.
- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, Partikel mit der Oberfläche von textilen Flächengebilden dauerhaft zu verbinden. Durch Behandlung der textilen Flächengebilde mit Partikeln und Lösemittel konnte die gestellte Aufgabe gelöst werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sind die Partikeln fest mit den textilen Flächen-
- 20 gebilden verbunden, ohne dass das Gewebe zerstört wurde.

Gegenstand der Erfindung sind textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

- A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial
- 25 und
- B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind,
- erhalten durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die
- 30 Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

- A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial und
- 5 B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind
- sowie deren Verwendung zur Herstellung von textilen Gegenständen.

- 10 Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche und die daraus hergestellten Textilien durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigenden Eigenschaften der Oberflächen gehen dabei nicht verloren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und eine hydrophobe Oberfläche
- 15 vorliegt.

- Das textile Basismaterial A kann durch die verschiedensten gebräuchlichen Polymere gebildet sein, wie z. B. aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen oder Polyalkylterphthalaten,
- 20 sowie deren Gemische oder Copolymere. /

- Als Basismaterial eignen sich auch natürliche Materialien aus Pflanzenteilen ausgewählt aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Sisal und Kokos, aus Haarkleidern von Tieren, aus Seide oder mineralischen Ursprung. Mischgewebe aus natürlichen und künstlichen
- 25 Materialien sind ebenfalls geeignet.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Basismaterial A wird im Folgenden beispielhaft näher erläutert.

- 30 Die Herstellung von textiler Fertigware erfolgt in der Regel aus Polymerfäden, die im Spinnverfahren hergestellt wurden.

Aus den Fasern und Garnen werden textile Flächengebilde erzeugt. Hierbei können folgende Verfahren verwandt werden:

Weben: Zu diesen Webwaren gehören Gewebe, Teppiche und Bobinets die durch ihrer
5 klassische Gewebebindung von Kett- u. Schussfäden charakterisiert sind.

Wirken und Stricken: Hierbei entstehen Maschenwaren wie z. B. Pullover.

Klößeln: Hier entstehen die sogenannten Spitze.

Nadeln: Hier entstehen Filze, Nadelfilz- und Nadelflorteppiche, die zusammen mit den
Vliesstoffen zu den Textilverbundstoffen zu rechnen sind.

10

Garn- u. Stückwaren werden im Verlauf ihrer Verarbeitung diversen mechanischen und
chemischen Veredlungsprozessen unterworfen, z. B. Kämmen, Beschwerung, Imprägnierung,
Krumpffrei- u. Knitterfestausrüstung, Mercerisation, Färben und Bedrucken, Metallisierung,
Texturierung usw., die der Verbesserung od. Modifizierung der natürlichen Eigenschaften der
15 Fasern im Hinblick auf die spätere Verwendung dienen sollen. Kriterien, nach denen der
Gebrauchswert einer textilen Fertigware durch geeignete Textilprüfungsmethoden beurteilt
wird, sind u. a.: Festigkeit gegenüber Zug- und Berstkräften sowie gegen Scheuereinwirkung,
Knittererholung in trockenem und nassem Zustand und damit verbunden das Wash-and-Wear-
Verhalten, Widerstandsfähigkeit/z. B. gegen elektrostatischer Aufladung, Entflammbarkeit
20 oder Regeneinwirkung, Chlor-Retention, Anschmutzverhalten, Luftdurchlässigkeit, Gewebe-
dichte, Filz- u. Krumpffreiheit, Quellfähigkeit, Hydrophilie, Hydrophobie u. Oleophobie,
Glanz, Griff, Wasch-, Schweiß- u. Farbechtheit, Resistenz gegen mikrobielle Zerstörung. usw.

Polymergewebe/ Textilien, also das Basismaterial A im Sinne der Erfindung, können aus
25 verschiedene Fasern hergestellt werden. Für die meisten Fasern aus thermoplastischen Kunst-
stoffen, wie PET, PA66, PE oder PP, sind die oben genannten Verfahren geeignet. Fasern
werden meist mit geschützten Markennamen gehandelt, Beispiele sind Perlon®, Diolen®,
Trevira®, Orleon®, aber auch Trivialnamen wie Acrylfasern, Polyesterfasern, Olefinfasern,
Aramidfasern usw., sind gebräuchlich.

30

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus

Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 – 100 µm zusammenlagern.

Im Allgemeinen sind die Partikel derart an der Oberfläche der Polymerfasern gebunden, dass sie untereinander Abstände von 0 - 10 Partikeldurchmesser aufweisen.

Überraschenderweise wurde bei den erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde gefunden, dass die Partikel auf dem Basismaterial A nicht sehr eng beieinander liegen müssen. Vielmehr ist es möglich, dass das Basismaterial A nur punktuell mit Partikeln belegt ist und freie Flächen von 2 – 3 Durchmesser der Partikel möglich sind.

Die Benetzung von Festkörpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des Randwinkel an Fasern erfolgt in der Regel nach der Wilhelmy Methode. Dabei wird der Faden von einer Flüssigkeit benetzt und die Kraft, mit der die Faser aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen wird, gemessen. Je höher der Randwinkel ist, um so schlechter kann die Oberfläche benetzt werden. Das Aspektverhältnis ist definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur der Oberfläche.

Die erfindungsgemäßen textilen Flächen weisen hohe Randwinkel und ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen auf.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Die Verwendung derartiger Partikel ist neu und Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (internes Aktenzeichen: EM 010098).

30

— Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im

Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die
5 eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie
10 z. B. eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane.

Ebenso ist es im Rahmen der Erfindung möglich, dass die Partikel nach dem Verbinden mit dem Basismaterial A mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem
15 Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Partikel näher erläutert.

20 Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikel-
25 systeme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das
30 Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Diese, beispielsweise für Aeroperl 90/30, Sipernat

Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20. Zur letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender Temperung.

- 5 Als Lösemittel eignen sich prinzipiell alle Lösemittel für die jeweiligen Basismaterialien A. Eine Auflistung für Polymere findet sich beispielsweise in Polymer Handbook, Second Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut; John Wiley & Sons Verlag, New York - London - Sydney - Toronto, 1975, im Kapitel IV, Solvents and Non-Solvents for Polymers.
- 10 Als Lösemittel kommen prinzipiell geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung von einer oder mehrerer dieser Verbindungen in Frage, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol,
- 15 Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan,
- 20 Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder geeignete Mischungen.

- Prinzipiell kann das verwendete Lösemittel bei Temperaturen von - 30 bis 300 °C eingesetzt werden. Allgemein wird die Temperatur des Lösemittels durch seinen Siedepunkt und durch den Tg des Basismaterials A limitiert.
- 25

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung wird das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Polymeroberfläche auf eine Temperatur von 25 bis 100 °C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C, erwärmt.
- 30

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der textilen Flächengebilde zur Herstellung von Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche, insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, wie z. B. für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motocrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke. Gegenstand ist ebenfalls die Verwendung zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.

10

Durch das folgende Beispiel wird die Erfindung näher erläutert.

15 Anwendungsbeispiel 1:

Ein Polyestergewebe, Faserdurchmesser \varnothing 20 μ m, wird in ein auf 50 °C erhitztes DMSO Bad mit einer 1 %igen Aeroperl 8200-Suspension gezogen. Die Verweildauer des Gewebes in der Lösung beträgt 10 Sekunden. Vor dem Aufrollen des Gewebes wird das Gewebe über eine Wärmequelle geführt, um ein Abdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen. Tabelle 1 gibt die am Gewebe gemessenen statischen Randwinkel vor und nach dem Aufbringen der Partikel wieder. Die Figuren Fig. 1 und Fig. 2 zeigen REM-Bilder eines unbehandelten Polyestergewebes. Die Figuren Fig. 3 und Fig. 4 zeigen REM-Bilder eines mit Aerosil R8200 behandelten Polyestergewebes.

	Randwinkel
Polyestergewebe	140
Polyestergewebe + Partikel	150-160

25

Tabelle 1: Statischer Randwinkel vor und nach dem Aufbringen der partikulären Systeme

Patentansprüche:

1. Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche,
5 aufgebaut aus
A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial
und
B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und
Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem
10 Basismaterial A fest verbunden sind,
erhalten durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel,
welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest
ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden.
- 15 2. Textile Flächengebilde gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel in dem Lösemittel suspendiert sind.
3. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass als textiles Basismaterial A Polymergewebe auf der Basis von Polycarbonaten,
Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen,
Polyestern, Polyethersulfonen oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder
Copolymere, enthalten sind.
- 25 4. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass als textiles Basismaterial A natürliche Materialien aus Pflanzenteilen, ausgewählt
aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Haarkleidern von Tieren, Seide, aus
30 mineralischen Ursprung oder Mischgewebe aus natürlichen und künstlichen Materialien,
enthalten sind.

5. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Basismaterial A geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykoether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen eingesetzt wird.

6. Textile Flächengebilde nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Basismaterial A geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykoether, Diethylenglykoether, Triethylenglykoether, Polyethylenglykoether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petroether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen eingesetzt wird.

7. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lösemittel, welches die Partikel enthält, vor dem Aufbringen auf das Basismaterial A eine Temperatur von - 30 °C bis 300 °C, bevorzugt 25 bis 100 °C, aufweist.

8. Textile Flächengebilde nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf das

Basismaterial A auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C erwärmt wird.

9. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen,
enthalten sind.
10. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen,
enthalten sind.
11. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Ober-
fläche aufweisen, enthalten sind.
12. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kiesel-
säuren, Pigmenten oder Polymeren, enthalten sind.
13. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminium-
oxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige
Polymeren enthalten sind.
14. Textile Flächegebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

15. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe
Eigenschaften aufweisen.
- 5 16. Textile Flächengebilde gemäß Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel vor oder nach dem Verbinden mit dem Basismaterial A mit hydrophoben
Eigenschaften ausgestattet werden.
- 10 17. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe
der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften
15 ausgestattet werden.
18. Textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die einzelnen Partikel auf dem Basismaterial A Abstände von 0 - 10
20 Partikeldurchmesser, insbesondere von 2 - 3 Partikeldurchmesser, aufweisen.
19. Textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche,
aufgebaut aus
A) mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial
25 und
B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen
und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem
Basismaterial A fest verbunden sind.
- 30 20. Verwendung der textilen Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19
zur Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und

wasserabweisenden Oberfläche.

21. Verwendung nach Anspruch 20 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke.
22. Verwendung nach Anspruch 20 zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.

1/2

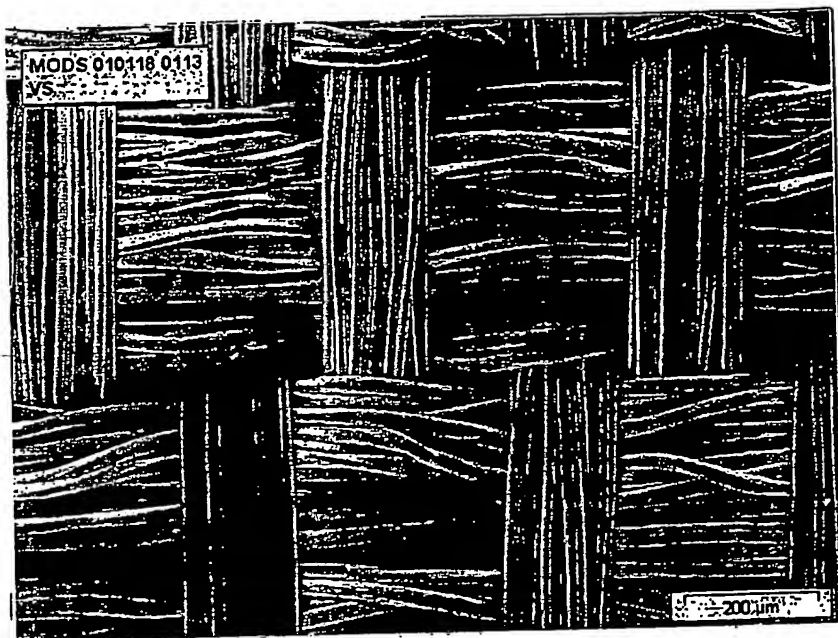


Fig. 1

5

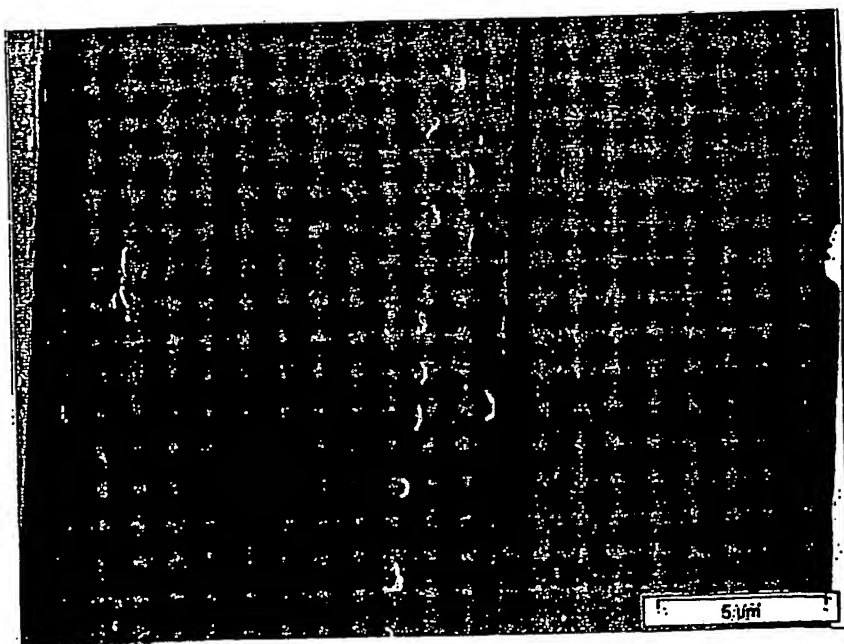


Fig. 2

2/2

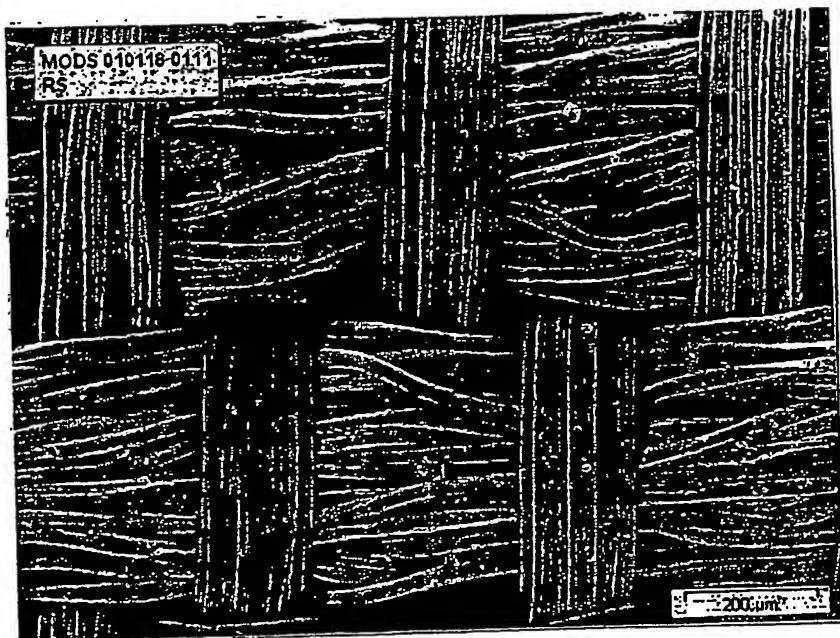


Fig. 3

5

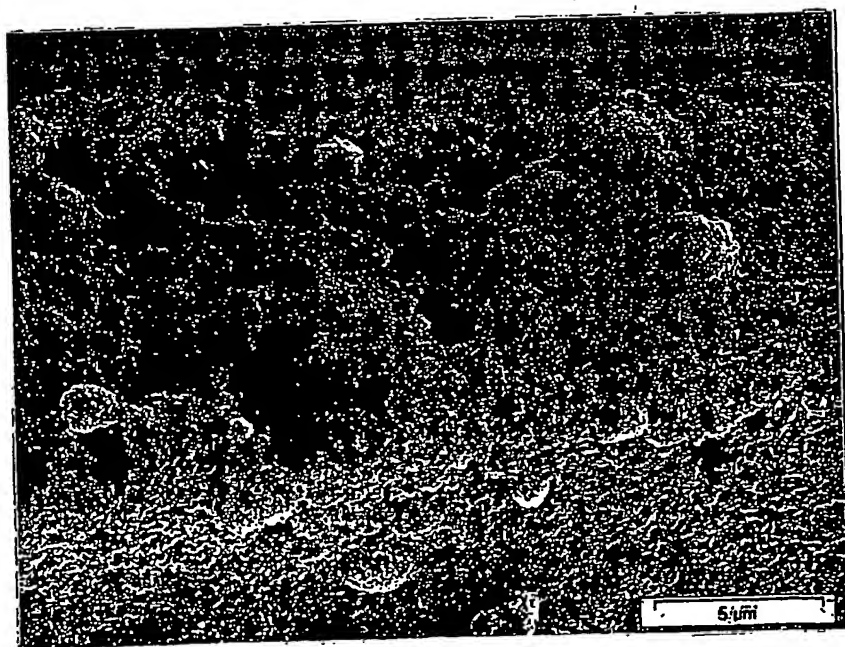


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 02/02013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D06M23/10 D06M11/79 D06M11/45 D06M15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application page 3, line 3 - line 14 page 4, line 9 - line 15 page 5, line 15 - line 21 examples	1-7, 9-11, 14, 19-22
X	WO 97 28303 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7 August 1997 (1997-08-07) page 3, line 16 - line 23 page 4, line 5 - line 13 examples 16-18	1-4, 9-13, 19-22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2002

Date of mailing of the international search report

19/07/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat^l Application No
PCT/EP 02/02013

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X,P	WO 01 32820 A (GIES BIRGIT ;HENKEL KGAA (DE); LANGE ILONA (DE); WENDT HEIKE (DE);) 10 May 2001 (2001-05-10) page 2, line 15 - line 28 page 26, line 12 - line 13 table 1 -----	1,2, 9-14,19, 20
X,P	WO 01 96512 A (PROCTER & GAMBLE) 20 December 2001 (2001-12-20) page 4, line 23 - line 24 page 7, line 28 -page 8, line 10 page 9, line 17 -page 10, line 32 page 21, line 6 - line 19 examples 2-15 -----	1,2,4-6, 9-14,19, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0058410	A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
			BG 105920 A	31-05-2002
			CN 1344297 T	10-04-2002
			CZ 20013361 A3	13-02-2002
			WO 0058410 A1	05-10-2000
			EP 1171529 A1	16-01-2002
			NO 20014618 A	25-09-2001
WO 9728303	A	07-08-1997	US 5908663 A	01-06-1999
			AU 711263 B2	07-10-1999
			AU 1523397 A	22-08-1997
			BR 9612471 A	13-07-1999
			CA 2242396 A1	07-08-1997
			DE 69620264 D1	02-05-2002
			EP 0934438 A1	11-08-1999
			JP 2000504379 T	11-04-2000
			WO 9728303 A1	07-08-1997
WO 0132820	A	10-05-2001	DE 19952383 A1	17-05-2001
			AU 1646401 A	14-05-2001
			WO 0132820 A1	10-05-2001
WO 0196512	A	20-12-2001	WO 0196516 A1	20-12-2001
			AU 5487900 A	24-12-2001
			AU 6840301 A	24-12-2001
			AU 6840401 A	24-12-2001
			WO 0196511 A2	20-12-2001
			WO 0196512 A2	20-12-2001
			US 2002028288 A1	07-03-2002
			US 2002045010 A1	18-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatl. Aktenzeichen
PCT/EP 02/02013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D06M23/10 D06M11/79 D06M11/45 D06M15/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 3 - Zeile 14 Seite 4, Zeile 9 - Zeile 15 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 21 Beispiele	1-7, 9-11, 14, 19-22
X	WO 97 28303 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7. August 1997 (1997-08-07) Seite 3, Zeile 16 - Zeile 23 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 13 Beispiele 16-18	1-4, 9-13, 19-22

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

* G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fiocco, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati is Aktenzeichen
PCT/EP 02/02013

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 01 32820 A (GIES BIRGIT ;HENKEL KGAA (DE); LANGE ILONA (DE); WENDT HEIKE (DE);) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 28 Seite 26, Zeile 12 - Zeile 13 Tabelle 1 -----	1,2, 9-14,19, 20
X,P	WO 01 96512 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) Seite 4, Zeile 23 - Zeile 24 Seite 7, Zeile 28 -Seite 8, Zeile 10 Seite 9, Zeile 17 -Seite 10, Zeile 32 Seite 21, Zeile 6 - Zeile 19 Beispiele 2-15 -----	1,2,4-6, 9-14,19, 20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat

Aktenzeichen

PCT/EP 02/02013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0058410 A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
		BG 105920 A	31-05-2002
		CN 1344297 T	10-04-2002
		CZ 20013361 A3	13-02-2002
		WO 0058410 A1	05-10-2000
		EP 1171529 A1	16-01-2002
		NO 20014618 A	25-09-2001
WO 9728303 A	07-08-1997	US 5908663 A	01-06-1999
		AU 711263 B2	07-10-1999
		AU 1523397 A	22-08-1997
		BR 9612471 A	13-07-1999
		CA 2242396 A1	07-08-1997
		DE 69620264 D1	02-05-2002
		EP 0934438 A1	11-08-1999
		JP 2000504379 T	11-04-2000
		WO 9728303 A1	07-08-1997
WO 0132820 A	10-05-2001	DE 19952383 A1	17-05-2001
		AU 1646401 A	14-05-2001
		WO 0132820 A1	10-05-2001
WO 0196512 A	20-12-2001	WO 0196516 A1	20-12-2001
		AU 5487900 A	24-12-2001
		AU 6840301 A	24-12-2001
		AU 6840401 A	24-12-2001
		WO 0196511 A2	20-12-2001
		WO 0196512 A2	20-12-2001
		US 2002028288 A1	07-03-2002
		US 2002045010 A1	18-04-2002

Flat textile structures with a self-cleaning and water-repellent surface

The present invention relates to flat textile structures with a self-cleaning and water-repellent surface.

It is known that in order to achieve good self-cleaning properties on a surface the surface must have a certain roughness in addition to being a very hydrophobic surface. A suitable combination of structure and hydrophobia makes it possible for even small quantities of moved water to carry along particles of dirt adhering to the surface and clean the surface (WO 96/04123; US-P 3,354,022).

In the prior art in accordance with EP 0 933 388 an aspect ratio of >1 and a surface energy of less than 20mN/m is required for such self-cleaning surfaces. The aspect ratio is defined as the quotient of height to width of the structure. Afore-mentioned criteria are achieved in nature, for example in the lotus leaf. The surface of the plant, which is formed from a hydrophobic wax-like material, has elevations which are several μm apart from each other. Water droplets essentially come into contact only with these peaks. Such water-repellent surfaces are described in many pieces of literature.

CH-PS-268 258 describes a method in which structured surfaces are produced by application of powders such as kaolin, talcum, clay or silica gel. The powders are fixed on the surface by oils and resins on the basis of organosilicon compounds (examples 1 to 6).

EP 0 909 747 teaches a method for producing a self-cleaning surface. The surface has hydrophobic elevations which are 5 to 200 μm in height. A surface of this type is produced by applying a dispersion of powder particles and an inert material in a siloxane solution and then hardening it. The structure-forming particles are thus fixed to the substrate by an auxiliary medium. WO 00/58410 achieves the result by which it is technically possible to render surfaces of items artificially self-cleaning. The surface structures required for this purpose, which consist of elevations and depressions, have spaces between the elevations of the

surface structures in the range of 0.1 to 200 μ m and a height for the elevations in the range of 0.1 to 100 μ m. The materials used for this purpose must consist of hydrophobic polymers or material which has been rendered durably hydrophobic. Separation of the particles out of the carrier matrix must be avoided.

The use of hydrophobic materials such as perfluorinated polymers to produce hydrophobic surfaces is known. A further development of these surfaces consists of structuring the surfaces in the μ m range to the nm range. US PS 5,599,489 discloses a method in which a surface can be finished in a particularly water-repellent manner by bombardment with particles of an appropriate size, and subsequent perfluorination. Another method is described by H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, pages 168ff. In that case particles of fluoropolymers are applied to metal surfaces, wherein greatly reduced wettability of the surfaces produced in this way with respect to water was exhibited, with considerably reduced tendency to icing.

The principle is borrowed from nature. Small contact surfaces reduce the Van der Waals interaction which is responsible for adhesion to flat surfaces with low surface energy. For example the leaves of the lotus plant are provided with elevations consisting of a wax which reduce the contact surfaces for water. WO 00/58410 describes the structures and claims the formation thereof by spraying of hydrophobic alcohols such as nonacosane-10-ol or alkane diols such as nonacosane-5,10-diol. A disadvantage with this is the lack of stability of the self-cleaning surfaces since detergents lead to detachment of the structure.

Methods for producing these structured surfaces are also known. In addition to the casting of these structures from a master structure using an injection moulding process or stamping process in a manner which faithfully reproduces the detail, processes are also known which use the application of particles onto a surface (US 5 599 489).

However, it is a common feature that the self-cleaning behaviour of surfaces is described by a very high aspect ratio. High aspect ratios are technically only achievable with great difficulty

and have low mechanical stability.

The object of the present invention was to provide flat textile structures which have very good water-repellent and self-cleaning surfaces, wherein these properties must be retained in daily use of the items produced from these flat textile structures and wherein the flat textile structures can be produced by a method which can be carried out without great technical expense. With respect to the properties of the flat textile structures it should be possible in use to dispense with the attachment of particles using adhesive and the like. It was also the object to provide flat textile structures with a self-cleaning and water-repellent surface which [lacuna] a high aspect ratio of the elevations, a high wetting angle with water and can be introduced into flat textile structures using a non-stamping method.

It was unexpectedly discovered that it is possible to attach particles durably to the surface of flat textile structures. By treating the flat textile structures with particles and solvent the stated object could be achieved. After removal of the solvent the particles are fixedly attached to the flat textile structures without the fabric being destroyed.

The invention relates to flat textile structures with a self-cleaning and water-repellent surface, built up from

A) at least one synthetic and/or natural textile base material
and

B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions consisting of particles which are fixedly attached to the base material A without the use of adhesives, resins or lacquers,
achieved by treating the base material A with at least one solvent which contains the particles in an undissolved form, and removing the solvent, wherein at least a part of the particles are fixedly attached to the surface of the base material A.

The invention also relates to flat textile surfaces with a self-cleaning and water-repellent surface built up from

A) at least one synthetic and/or natural textile base material
and

B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions consisting of particles which are fixedly attached to the base material A without the use of adhesives, resins or lacquers
and the use thereof to produce textile items.

It has been shown that the flat textile structures in accordance with the invention having a self-cleaning and water-repellent surface and the textiles produced therefrom should be quite capable of coming into contact even with water containing detergents. In so doing the self-cleaning properties of the surfaces are not lost. However, a prerequisite in this is that the detergents are fully washed out again and a hydrophobic surface is present.

The textile base material A can be formed by the most widely differing and common polymers, such as for example, polycarbonates, poly(meth)acrylates, polyamides, PVC, polyethylenes, polypropylenes, polystyrenes, polyesters, polyether sulfones or polyalkylene terphthalates and mixtures or copolymers thereof.

Suitable base materials are also natural materials consisting of plant parts selected from cotton, kapok, flax, hemp, jute, sisal and cocoa fibre, from animal coats, from silk or of mineral origin. Mixed fabrics of natural and synthetic materials are also suitable.

The base material A to be used in accordance with the invention is explained in more detail hereinunder by way of example.

The finished textile goods have generally been manufactured from polymer fibres produced by a spinning process.

Flat textile structures are produced from fibres and yarns. In so doing, the following processes can be combined:

Weaving: These woven goods include fabrics, carpets and bobbinets which are characterised by their classic fabric structure of warp and weft threads.

Knitting: Mesh goods such as pullovers are hereby produced.

Lace making: So-called lace is hereby produced.

Needling: This is used to produce felts, needled felt carpets and tufted carpets which can be included along with the non-woven fabrics from textile composite materials.

During processing yarn and piece goods are subjected to various mechanical and chemical refining processes such as combing, weighting, impregnation, finishing to make them shrink-proof and crease proof, mercerising, dyeing and printing, metallisation, texturing etc, which are intended to improve or modify the natural properties of the fibres with a view to subsequent usage. Criteria according to which the utility value of a finished textile article is judged by means of suitable textile testing methods are, amongst others, strength with respect to tensile and bursting forces and resistance to abrasive effects, recovery from creasing in the dry and wet state and the associated wash-and-wear behaviour, resistance to, for example, electrostatic charging, inflammability or exposure to rain, chlorine retention, soiling behaviour, air permeability, fabric density, freedom from felting and creasing, swellability, hydrophilicity, hydrophobia and oleophobia, shine, handle, fastness to washing and perspiration, colour fastness, resistance to microbial damage etc.

Polymer fabrics/textiles, ie. the base material A in terms of the invention can be produced from various fibres. The above-mentioned processes are suitable for most fibres consisting of thermoplastic synthetic materials such as PET, PA66, PE or PP. Fibres are mainly sold under trademarks, examples are Perlon®, Diolen®, Trevira®, Orleon®, but common names are also used such as acryl fibres, polyester fibres, olefin fibres, aramide fibres etc.

Particles can be used which comprise at least one material selected from silicates, minerals, metal oxides, metal powders, silicic acids, pigments or polymers. Particles are preferably used which have a particle diameter of 0.02 to 100µm, particularly from 0.1 to 50µm and most preferably from 0.1 to 30µm. However, particles are also suitable which come together

to form agglomerates or aggregates with a size of 0.2 - 100µm from primary particles.

In general the particles are attached to the surface of the polymer fibres in such a way that they are spaced apart from each other by 0 - 10 particle diameters.

In flat textiles structures in accordance with the invention it was unexpectedly discovered that the particles do not have to lie very close together on the base material A. On the contrary it is possible for particles to be applied only in spots on the base material A and free surfaces of 2 - 3 particle diameters are possible.

The wetting of solid bodies can be described by the wetting angle which a water droplet forms with the surface. A wetting angle of 0 degrees means that the surface is completely wetted. The wetting angle on fibres is generally measured using the Wilhelmy method. The thread is wetted with a liquid and the force with which the fibre is drawn into the liquid by reason of the surface tension is measured. The higher the wetting angle, the more difficult it is to wet the surface. The aspect ratio is defined as the quotient of height to width of the structure of the surface.

The textiles surfaces in accordance with the invention have a high wetting angle and a high aspect ratio for the elevations.

It can be advantageous if the particles used have a structured surface. Particles are preferably used which have a non-uniform fine structure in the nanometre range on the surface. The use of such particles is new and the subject of a separate patent application (internal file reference: EM 010098).

The particles used, in particular the particles which have a non-uniform fine structure in the nanometre range on the surface, are preferably particles which have at least one compound selected from pyrogenic silicic acid, precipitated silicic acids, aluminium oxide, silicon dioxide, pyrogenic and/or doped silicates or powdered polymers. It can be advantageous for the particles used to have hydrophobic properties.

The hydrophobic properties of the particles can be inherently present by reason of the material of the particles used. However, particles which have been rendered water-repellent can also be used, which after suitable treatment have hydrophobic properties, such as for example, a treatment with at least one compound from the group of alkylsilanes, fluoroalkylsilanes or disilazanes.

It is also possible within the scope of the invention for the particles to be finished so as to have hydrophobic properties after being attached to the base material A. In this case also the particles are preferably finished so as to have hydrophobic properties by a treatment with at least one compound of the group of alkylsilanes, fluoroalkylsilanes or disilazanes.

The particles which are preferably used are described in more detail hereinafter.

The particles used can come from different areas. For example, they may be silicates, doped, silicates, minerals, metal oxides, aluminium oxide, silicic acids or pyrogenic silicates, Aerosils or powdered polymers such as, for example, spray-dried and agglomerated emulsions or cryomilled PTFE. Pyrogenic silicic acids which have been rendered hydrophobic, so-called Aerosils, are particularly suitable as particle systems. In order to generate the self-cleaning surfaces hydrophobia is also required in addition to the structure. The particles used can be hydrophobic themselves such as, for example PTFE. The particles can also be hydrophobically finished, for example Aerosil VPR 411 or Aerosil R8200. However, they can also be rendered hydrophobic later. In this case it is not essential whether the particles are rendered hydrophobic before or after application. This is the case for example for Aeroperl 90/30, Sipernat silicic acid 350, aluminium oxide C, zircon silicate, vanadium-doped or Aeroperl P 25/20. For the latter case, hydrophobing is carried out expediently by treatment with perfluoroalkylsilane followed by tempering.

Suitable solvents can in principle be any solvents for the respective base materials A. A list of polymers can be found, for example, in the Polymer Handbook, Second Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut; published by John Wiley & Sons, New York - London - Sydney -

Toronto, 1975, chapter IV, Solvents and Non-Solvents for Polymers.

The solvent can in principle be a suitable compound from the group of alcohols, glycols, ethers, glycolethers, ketones, esters, amides, nitro-compounds, halogenated hydrocarbons, aliphatic and aromatic hydrocarbons or a mixture of one or more of these compounds, such as for example, methanol, ethanol, propanol, butanol, octanol, cyclohexanol, phenol, cresol, ethylene glycol, diethylene glycol, diethylether, dibutylether, anisole, dioxan, dioxolane, tetrahydrofuran, monoethylene glycolether, diethylene glycolether, triethylene glycolether, polyethylene glycolether, acetone, butanone, cyclohexanon, ethylacetate, butylacetate, iso-amylacetate, ethylhexylacetate, glycolester, dimethylformamide, pyridine, N-methyl pyrrolidone, N-methylcaprolactone, acetonitrile, carbon disulfide, dimethylsulfoxide, sulfolane, nitrobenzene, dichloromethane, chloroform, tetrachloromethane, trichloroethene, tetrachloroethene, 1,2-dichloroethane, chlorophenol, chlorofluorohydrocarbons, benzines, petroleum ether, cyclohexane, methylcyclohexane, decalin, tetralin, terpenes, benzene, toluene or xylene or suitable mixtures.

The solvent used can in principle be used at temperatures of -30 to 300°. In general the temperature of the solvent is limited by its boiling point and by the Tg of the base material A.

In a particularly preferred embodiment of the invention the solvent which comprises the particles is heated before being applied to the polymer surface to a temperature of 25 to 100°C, preferably to a temperature of 50 to 85°C.

The invention also relates to the use of the flat textile structures to produce items with a self-cleaning and water-repellent surface, in particular to produce items of clothing which are subjected to heavy loading with dirt and water, such as for skiing, alpine sports, motor sports, motorcycle sports, motocross, sailing, textiles for the leisure sector and technical textiles such as tents, awnings, umbrellas, table cloths and covers for convertibles. The invention also relates to the use for producing carpets, sewing thread, ropes, wall hangings, textiles, wall coverings, items of clothing, tents, decorative curtains, stage curtains, seams.

The invention is described in more detail with the aid of the following example.

Example of application 1:

A polyester fabric, fibre diameter \varnothing 20 μ m, is drawn into a DMSO bath heated to 50°C with a 1% Aeroperl 8200 suspension. The dwell time of the fabric in the solution is 10 seconds. Before the fabric is rolled up the fabric is guided via a source of heat in order to cause the solvent to evaporate. Table 1 shows the static wetting angle measured on the fabric before and after application of the particles. The figures Fig. 1 and Fig. 2 show REM images of an untreated polyester fabric. Figures Fig. 3 and Fig. 4 show REM images of a polyester fabric treated with Aerosil R8200.

	Wetting angle
Polyester fabric	140
polyester fabric + particles	150-160

Table 1: Static wetting angle before and after application of the particulate systems.

Claims

- 1 Flat textile structures with a self-cleaning and water-repellent surface, built up from
A) at least one synthetic and/or natural textile base material
and
B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions consisting of particles which are fixedly attached to the base material A without the use of adhesives, resins or lacquers,
achieved by treating the base material A with at least one solvent which contains the particles in an undissolved form, and removing the solvent, wherein at least a part of the particles are fixedly attached to the surface of the base material A.
- 2 Flat textile structures as claimed in claim 1,
characterised in that
the particles are suspended in the solvent.
- 3 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 2,
characterised in that
as the textile base material A polymer fabrics are contained based on polycarbonates, poly(meth)acrylates, polyamides, PVC, polyethylenes, polypropylenes, polystyrenes, polyesters, polyether sulfones or polyalkylene terephthalates and mixtures or copolymers thereof.
- 4 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 2,
characterised in that
as a textile base material A natural materials consisting of plant parts are contained, selected from cotton, kapok, flax, hemp, jute, sisal, animal coats, silk, of mineral origin or mixed fabrics of natural and synthetic materials.
- 5 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 4,

characterised in that

as the solvent at least one compound suitable as a solvent for the corresponding base material A is used, selected from the group of alcohols, glycols, ethers, glycolethers, ketones, esters, amides, nitro-compounds, halogenated hydrocarbons, aliphatic and aromatic hydrocarbons or mixtures.

6 Flat textile structures as claimed in claim 5,

characterised in that

as the solvent at least one compound suitable as a solvent for the corresponding base material A is used, selected from methanol, ethanol, propanol, butanol, octanol, cyclohexanol, phenol, cresol, ethylene glycol, diethylene glycol, diethylether, dibutylether, anisole, dioxan, dioxolane, tetrahydrofuran, monoethylene glycolether, diethylene glycolether, triethylene glycolether, polyethylene glycolether, acetone, butanone, cyclohexanon, ethylacetate, butylacetate, iso-amylacetate, ethylhexylacetate, glycolester, dimethylformamide, pyridine, N-methylpyrrolidone, N-methylcaprolactone, acetonitrile, carbon disulfide, dimethylsulfoxide, sulfolane, nitrobenzene, dichloromethane, chloroform, tetrachloromethane, trichloroethene, tetrachloroethene, 1,2-dichloroethane, chlorophenol, chlorofluorohydrocarbons, benzines, petroleum ether, cyclohexane, methylcyclohexane, decalin, tetralin, terpenes, benzene, toluene or xylene or mixtures.

7 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 6,

characterised in that

the solvent which contains the particles is at a temperature of -30°C to 300°C, preferably 25 to 100°C before application to the base material A.

8 Flat textile structures as claimed in claim 7,

characterised in that

the solvent which contains the particles is heated to a temperature of 50 to 85°C before application to the base material A.

- 9 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 8,
characterised in that
particles are contained which have a mean particle diameter of 0.02 to 100 μ m.
- 10 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 9,
characterised in that
particles are contained which have an average particle diameter of 0.1 to 30 μ m.
- 11 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 10,
characterised in that
particles are contained which have a non-uniform fine structure in the nanometre
range on the surface.
- 12 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 11,
characterised in that
particles are contained which are selected from silicates, minerals, metal oxides, metal
powders, silicic acids, pigments or polymers.
- 13 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 12,
characterised in that
particles are contained which are selected from pyrogenic silicic acids, precipitated
silicic acids, aluminium oxide, silicon dioxide, doped silicates, pyrogenic silicates or
powdered polymers.
- 14 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 13,
characterised in that
the particles have hydrophobic properties.
- 15 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 13,
characterised in that

by being treated with a suitable compound the particles have hydrophobic properties.

- 16 Flat textile structures as claimed in claim 15,
characterised in that
the particles are finished so as to have hydrophobic properties before or after being
attached to the base material A.
- 17 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 15 to 16,
characterised in that
the particles are finished so as to have hydrophobic properties by treatment with at
least one compound from the group of alkylsilanes, fluoroalkylsilanes and/or
disilazanes.
- 18 Flat textile structures as claimed in at least one of claims 15 to 16,
characterised in that
the individual particles on the base material A are spaced apart by 0 - 10 particle
diameters, in particular by 2 - 3 particle diameters.
- 19 Flat textile structures with a self-cleaning and water-repellent surface, built up from
A) at least one synthetic and/or natural textile base material
and
B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions
consisting of particles which are fixedly attached to the base material A without the
use of adhesives, resins or lacquers.
- 20 Use of the flat textile structures as claimed in at least one of claims 1 to 19 to produce
textile items with a self-cleaning and water-repellent surface.
- 21 Use as claimed in claim 20 to produce items of clothing which are subjected to heavy
loading with dirt and water, in particular for skiing, alpine sports, motor sports,

motorcycle sports, motocross, sailing, textiles for the leisure sector and technical textiles such as tents, awnings, umbrellas, table cloths and covers for convertibles.

- 22 Use as claimed in claim 20 for producing carpets, sewing threads, ropes, wall hangings, textiles, wall coverings, items of clothing, tents, decorative curtains, stage curtains, seams.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.